

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000年12月14日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/74821 A1

(51) 国際特許分類: B01D 53/86, B01J 23/70, 23/38, 23/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP99/03074

(22) 国際出願日: 1999年6月9日 (09.06.1999)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒101-8010 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅野周一

(Kanno, Shuichi) [JP/JP]. 本地章夫 (HONJI, Akio) [JP/JP]. 山下寿生 (YAMASHITA, Hisao) [JP/JP]. 小豆畑茂 (AZUHATA, Shigeru) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 玉田 慎 (TAMATA, Shin) [JP/JP]. 入江一芳 (IRIE, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒317-0073 茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立工場内 Ibaraki (JP).

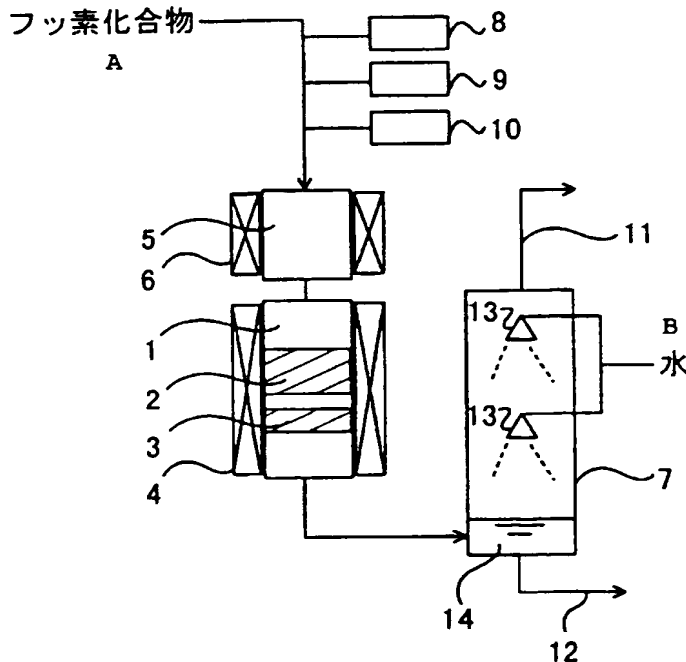
(74) 代理人: 弁理士 作田康夫 (SAKUTA, Yasuo); 〒100-8220 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, SG, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR DISPOSING OF FLUORINE-CONTAINING COMPOUND BY DECOMPOSITION

(54) 発明の名称: フッ素化合物の分解処理方法及び分解処理装置



(57) Abstract: A method which comprises contacting a fluorine-containing compound such as C_2F_6 , CF_4 , CHF_3 , SF_6 , NF_3 or the like with a catalyst for the decomposition of a fluorine-containing compound together with a catalyst for the decomposition of at least one of CO , SO_2F_2 and N_2O in the presence of water and optionally oxygen. A catalyst for the decomposition of at least one of CO , SO_2F_2 and N_2O preferably comprises at least one of Pd , Pt , Cu , Mn , Fe , Co , Rh , Ir and Au in the form of metal or oxide. By the treatment according to the method, a fluorine atom in a fluorine-containing compound can be converted to HF , which is easily absorbed by water or an aqueous alkaline solution, and substances formed by the decomposition of a fluorine-containing compound, such as CO , SO_2F_2 and N_2O , can also be decomposed.

A ... FLUORINE-CONTAINING COMPOUND

B ... WATER

[続葉有]

WO 00/74821 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

C_2F_6 , CF_4 , CHF_3 , SF_6 , NF_3 などのフッ素化合物を、水或いは水と酸素の存在下で、フッ素化合物分解触媒及びCO, SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒と接触させる。CO, SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒は、好ましくはPd, Pt, Cu, Mn, Fe, Co, Rh, Ir及びAuから選ばれた少なくとも1つを金属或いは酸化物の形態で含む。

本発明によれば、フッ素化合物を水或いはアルカリ水溶液に吸収されやすいHFに転化でき、またフッ素化合物の分解によって生成したCO, SO_2F_2 或いは N_2O などの物質も分解することができる。

明 細 書

フッ素化合物の分解処理方法及び分解処理装置

技術分野

本発明は、PFC(perfluorocarbon)、HFC(hydrofluorocarbon)、SF₆、或いはNF₃などのフッ素化合物を分解処理するための方法及び装置に関する。本発明は、触媒を用いてフッ素化合物を分解、特に加水分解したときに、一酸化炭素(CO)、N₂O 或いはSO₂F₂(フッ化スルフルル)などのガス状物質の発生を伴う該フッ素化合物を、分解処理するための方法及び装置に関する。

フッ素化合物を触媒を用いて分解したときに、一酸化炭素(CO)、N₂O 或いはSO₂F₂などのガス状物質の発生を伴う該フッ素化合物としては、たとえばPFC、HFC、SF₆、或いはNF₃がある。これらのフッ素化合物は、半導体エッチングガス或いは半導体クリーニングガスなどとして使用されている。また、SF₆ガスは回路遮断機の絶縁媒体としても使用されている。本発明によるフッ素化合物の分解処理方法及び分解処理装置は、これらの分野において使用済みになったフッ素化合物を分解処理するための方法及び装置として好適である。

背景技術

PFC 或いはHFCなどのフッ素化合物を分解する方法の1つに、フッ素化合物を加水分解する方法がある。この方法は、ガス状フッ素化合物に水を添加して両者を反応させ、フッ素化合物中のフッ素を弗化水素(HF)に転化して、水或いはアルカリ水溶液に吸収され易くするものである。

特開平10-192653号公報には、フッ素化合物の一種である C_2F_6 ガス或いは NF_3 ガスに水蒸気を添加し、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニアから選ばれた少なくとも1種を含む触媒と、 $400 \sim 800^\circ C$ の温度で接触させてフッ素化合物を加水分解することが記載されている。該公報には、加水分解を行う際に酸素などの酸化ガスを含有させることによって、加水分解に伴って発生する一酸化炭素(CO)の酸化反応を同時に起こさせることができると記載されている。また、加水分解によって生成したガス中から弗化水素を除去した後、残りのガスを CO 酸化触媒と接触させて CO を CO_2 に酸化してもよいと記載されている。

塩素、フッ素、臭素などのハロゲンを含む有機ハロゲン化物については、加水分解と酸化分解とを同時に行うことも知られており、特開平4-122419号公報及び特開平5-220346号公報に記載されている。これらの公報には、塩素化合物であるフロンやPCBの分解方法について具体的に記載されている。

PFCやHFCなどの有機フッ素化合物を加水分解した場合には、弗化水素とともに CO ガスが発生する。したがって、有機フッ素化合物の加水分解においては、 CO ガスの処理が必要になる。前記特開平10-192653号公報には、フッ素化合物の加水分解時に酸化ガスを含有して CO を CO_2 に酸化すること、或いは加水分解によって生成したガスから弗化水素を除去した後に触媒を用いて CO を酸化することが記載されている。しかし、本発明者の検討によれば、フッ素化合物の加水分解時に酸素或いは空気を含有しただけでは、 CO の除去効果に限度がある。また、加水分解によって生成したガス中から弗化水素を除いた後に CO 酸化触媒と接触させる方法は、加水分解によって生成した高温のガスを、弗化水素を除くために常温まで冷却し、再び加熱することになるので、

効率が悪い。

本発明者は、 SF_6 、或いは NF_3 などのフッ素化合物を、触媒を用いて分解した場合にも、 PFC や HFC を分解したときと同じような問題が発生することを知った。具体的には、 SF_6 、或いは NF_3 を加水分解した際に、弗化水素とともに SO_2F_2 、或いは N_2O が副生することを知った。これらの副生物質も分解することが望ましい。

また、特開平10-286439号公報には、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 等のガス状の含フッ素化合物を触媒の存在下で、分子状酸素と水とに接触させて分解する方法が記載されている。分子状酸素の供給量は、含フッ素化合物中の炭素分（炭素原子）を二酸化炭素及び一酸化炭素に変換するのに十分な量としており、 CO が生成する可能性がある。

前記特開平10-192653号公報、特開平10-286439号公報、特開平4-122419号公報及び特開平5-220346号公報には、 SF_6 や NF_3 を加水分解した場合に、 SO_2F_2 、或いは N_2O が副生することは記載されていないし、それらの物質を除去する方法も記載されていない。

本発明の目的は、フッ素化合物を分解した際に生ずる CO 、 SO_2F_2 、或いは N_2O などのガス状物質を、弗化水素を含んだままの状態でも効率よく分解除去できるようにしたフッ素化合物の分解処理方法及び分解処理装置を提供することにある。

本発明の他の目的は、 SO_2F_2 を分解除去するための方法と装置を提供することにある。

発明の開示

本発明の第一の実施態様は、フッ素化合物を触媒を用いて分解する方法であって、該フッ素化合物を水蒸気と酸素及び希釈ガスとしての不活

性ガスの存在下で、フッ素化合物分解触媒および、 CO 、 SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒と接触させることにある。フッ素化合物分解触媒と、 CO 、 SO_2F_2 或いは N_2O の分解触媒とは、混合物であつてもよいし、或いはフッ素化合物分解触媒を上流側に配置し、 CO 、 SO_2F_2 或いは N_2O の分解触媒を下流側に配置する二段式にしてもよい。

本発明の第二の実施態様は、フッ素化合物を水蒸気及び希釈ガスとしての不活性ガスの存在下で、酸素或いは酸素含有ガスを添加することなく分解し、該分解によって生成したガスに酸素或いは酸素含有ガスを添加し、 CO 、 SO_2F_2 或いは N_2O を分解する触媒と接触させることにある。

本発明の第三の実施態様は、 SO_2F_2 の分解方法であつて、前記 SO_2F_2 を含有するガスを水蒸気と酸素の存在下で、触媒と接触させることにある。

CO 、 SO_2F_2 および N_2O から選ばれた少なくとも1種を分解する触媒のことを、以下では有害成分除去触媒と呼ぶことにする。有害成分除去触媒は、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Rh 、 Ir 及び Au から選ばれた少なくとも1つを金属或いは酸化物の形態で有するものが望ましい。これらに加えて更に La と Ba から選ばれた少なくとも1種の酸化物を含むことは望ましく、これにより耐熱性が増大する。

有害成分除去触媒は、担体の表面に担持させて用いるのがよい。該担体としては、アルミナ、チタニア、ジルコニアから選ばれた少なくとも1つが好適である。

有害成分除去触媒の中で、 Cu 、 Mn 、 Fe 、 Co から選ばれた少なくとも1つを担体に担持させるときの量は、酸化物としての量で、担体

重量の 0.1 ~ 20 wt % であることが望ましい。Pd, Pt, Rh, Ir 及び Au から選ばれた少なくとも 1 つを担体に担持させるときの量は、金属としての量で、担体重量の 0.05 ~ 2 wt % であることが望ましい。また、La と Ba から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物を担体に担持させるときの量は、担体重量の 0.1 ~ 20 wt % であることが望ましい。

望ましい有害成分除去触媒は、アルミナに Pd と La を担持した触媒、アルミナに Pt と La を担持した触媒、アルミナに Rh と La を担持した触媒、アルミナに Au と La を担持した触媒、アルミナに Ir と La を担持した触媒、アルミナに Pd を担持した触媒、アルミナに Pt を担持した触媒、アルミナに Cu を担持した触媒、アルミナに Mn を担持した触媒、チタニアに Pd と W を担持した触媒、或いはアルミナに Co を担持した触媒である。

有害成分除去触媒と接触することによって分解されたガスは、水或いはアルカリ水溶液中に通すことによって、ガス中に含まれる弗化水素、その他の水溶成分を除去することが好ましい。アルカリ水溶液には、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどを使用することができる。

本発明の第一及び第二の実施態様によれば、PFC, HFC, SF₆, NF₃ などのフッ素化合物中のフッ素を HF に転化し、又、フッ素化合物の分解に伴って生成する CO, SO₂F₂ 及び N₂O なども分解することができる。CO は CO₂ に酸化され、SO₂F₂ は、SO₃ と HF に分解され、N₂O は、NO₂ や NO 等に分解されるものと思われる。

本発明の第三の実施態様によれば、SO₂F₂ を分解して SO₃ と HF などに転化することができる。

加水分解されることによって CO が発生するフッ素化合物としては、

たとえば CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 , C_5F_8 , CHF_3 等の PFC , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ のような HFC がある。加水分解によって SO_2F_2 が発生するフッ素化合物としては、たとえば SF_6 がある。加水分解を行うことによって N_2O が発生するフッ素化合物としては、たとえば NF_3 がある。本発明は、これらのフッ素化合物の分解処理方法として実施することができる。但し、これらのフッ素化合物に限定されるものではない。

本発明の第一の実施態様においては、フッ素化合物を分解した際に CO の酸化も進む。このため、第二の実施態様に比べて有害成分除去触媒が活性劣化しにくいという効果がある。また、第二の実施態様によれば、第一の実施態様に比べて、フッ素化合物の分解時に酸素或いは酸素含有ガスを添加しない分だけガス量を減らせるので、ガスの加熱に要する費用を低減できるという効果がある。

フッ素化合物の分解に影響を与える因子としては、被処理ガス中のフッ素化合物の濃度、水分の量、反応温度、触媒の材質、触媒の調製方法、空間速度などがある。空間速度は、被処理ガスが触媒を通過するときのガス流量 (ml/h) を触媒量 (ml) で割った値として求められる。

被処理ガス中のフッ素化合物の濃度は、0.1 ないし 5 vol % の範囲であることが望ましい。被処理ガス中のフッ素化合物の濃度が高すぎると、高い分解率は得られない。フッ素化合物の濃度を調整するために、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスを添加することが望ましい。

水分は、フッ素化合物中のフッ素原子数と同じあるいはそれ以上の水素原子が存在するように添加する必要がある、特にフッ素化合物濃度の 5 ~ 75 倍が望ましい。水の量が少ないとフッ素化合物の分解が進まない。

反応温度は、650℃ ~ 850℃ の範囲が望ましい。反応温度が低い

と低い分解率しか得られない。反応温度を850℃以上に高めても、分解率はほとんど向上しない。

フッ素化合物分解触媒には、アルミニウムとニッケル、アルミニウムと亜鉛或いはアルミニウムとチタンとをいずれも酸化物の形態で含む触媒を用いることが望ましい。酸化物は、主にアルミナと、酸化ニッケル、酸化亜鉛又は酸化チタンからなるが、このほかに NiAl_2O_4 等の複合酸化物が混在していてもよい。もちろん、これらの触媒に限定されるものではなく、特開平10-192653号公報に記載されている他の触媒を使用してもよい。前記した3つの触媒の中では、アルミニウムとニッケルを酸化物の形態で含む触媒が最も望ましい。このアルミニウム-ニッケル触媒の組成は、モル比で $\text{Ni} : \text{Al}$ が50 : 50から1 : 99の範囲が望ましい。

フッ素化合物分解触媒の調製方法としては、周知の沈殿法、含浸法、混練法等がいずれも適用できる。触媒を調製する際の原料には、硝酸塩、アンミン錯体、アンモニウム塩、塩化物、硫酸塩等を用いることができる。該触媒は、粒状或いはハニカム状等に成形して用いてもよいし、或いはセラミックスや金属で作ったハニカム或いは板の表面にコーティングして使用してもよい。粒状或いはハニカム状に成形するにあたっては、押し出し成形法、打錠成形法、転動造粒法などが適用できる。

被処理ガスをフッ素化合物分解触媒に接触させるときの空間速度(SV)は、100～10,000/h、特に100～1,500/hの範囲が、高い分解率を得るために望ましい。

被処理ガス中の酸素の量は、酸素を添加する目的がCOなどを酸化することにあるので、分解するフッ素化合物の量にもよるが、フッ素化合物の濃度が0.1～5 vol%程度の場合には、0.2～15 vol%もあれ

ば十分である。

有害成分除去触媒も、フッ素化合物分解触媒を調製するときと同様の方法で調製することができる。周知の沈殿法、含浸法、混練法等がいずれも適用可能である。また、触媒を調製するときの原料には、硝酸塩、アンミン錯体、アンモニウム塩、塩化物、硫酸塩等を用いることができる。該触媒は、そのまま粒状或いはハニカム状等に成形して使用してもよいし、セラミックスや金属で作ったハニカム或いは板の表面にコーティングして使用してもよい。粒状の担体に、Pd或いはPt等を含む溶液を含浸したのち、乾燥、焼成する方法は、有害成分除去触媒の調製方法として非常に好ましい。有害成分除去触媒は、使用中に粒子が凝集して触媒活性が低下するのを抑制するために、最終的に600～850℃の温度で焼成してから使用することが望ましい。またチタニアを担体を使用する場合には、チタニアがフッ素により被毒されやすいことから、チタニアの表面を酸化タングステンで覆うようにすることが望ましい。

本発明のフッ素化合物分解処理方法は、半導体のエッチングライン排ガスに含まれるフッ素化合物を分解処理する方法として好適である。半導体エッチングライン排ガスにおけるフッ素化合物の濃度は、通常、0.5～5 vol%であり、残りは主にN₂である。半導体エッチングラインの排ガスに空気及び水を添加して、フッ素化合物分解触媒と有害成分除去触媒に接触させることで、半導体エッチングラインの排ガスに含まれるフッ素化合物をHFに転化し、CO, SO₂F₂、或いはN₂Oなども除去することができる。

次に、本発明に係るフッ素化合物分解処理装置について述べる。

本発明のフッ素化合物分解処理装置の実施態様の1つは、フッ素化合物を分解するための触媒と有害成分除去触媒とを充填した反応器と、該

反応器内の触媒を加熱するためのヒータと、該反応器に供給されるフッ素化合物に対して水分を添加する水分供給装置と、酸素又は酸素含有ガスを添加する酸素供給装置及び希釈ガスとして不活性ガスを添加する不活性ガス供給装置とを備えたことにある。

フッ素化合物分解処理装置の実施態様の他の 1 つは、フッ素化合物を分解するための触媒を上流側に充填し有害成分除去触媒を下流側に充填した反応器と、該反応器内の触媒を加熱するためのヒータと、該反応器に供給されるフッ素化合物に対して水分を添加する水分供給装置及び希釈ガスとして不活性ガスを添加する不活性ガス供給装置と、前記フッ素化合物分解触媒を通り抜け該有害成分除去触媒に流入するガス流に対して酸素又は酸素含有ガスを添加する酸素供給装置とを備えたことにある。

本発明のフッ素化合物分解処理装置の実施態様の更に他の 1 つは、 SO_2F_2 を含むガスから、 SO_2F_2 を分解除去するための装置であって、 SO_2F_2 分解触媒を充填した反応器と、該反応器に供給される前記ガスに水及び酸素を添加する手段とを備えたことにある。

本発明のフッ素化合物分解処理装置は、更に水或いはアルカリ水溶液によるガス洗浄槽を備えることができる。このガス洗浄槽は、前記反応器の後段に設けられる。また、該ガス洗浄槽には、ガスが水或いはアルカリ水溶液とよく接触するようにするために、ポリプロピレン等のプラスチックからなる粒子を充填することができる。

反応器の前段には、フッ素化合物を含む被処理ガスを予熱するための予熱器を備えることができる。該予熱器は、容器の外側にヒータを設けた程度の簡単なものでよい。また、半導体等のエッチング処理に使用されたフッ素化合物含有ガスの処理に本発明の装置を使用する場合には、前記予熱器よりも上流に、エッチング排ガスに含まれる水溶成分を除去

するための前処理槽を設けることが望ましい。この前処理槽はエッチング排ガスに水を噴霧する設備を備えた程度のものでよい。

また、反応器とガス洗浄槽との間に、反応器を出た排ガスを冷却するための冷却室を備えてもよい。この冷却室には、水或いはアルカリ水溶液を噴霧するスプレーノズルを設けることが望ましい。ガス洗浄槽における弗化水素の吸収率は、ガス温度が低いほど高いので、反応器を出たガスをガス洗浄槽に供給する前に冷却することは有効である。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフッ素化合物分解処理装置の一実施例を示す概略図である。

第2図は、 SF_6 の分解処理における排ガス洗浄槽出口の SO_2F_2 濃度と経過時間との関係を示す線グラフである。

第3図は、 CF_4 と CHF_3 の混合ガスを分解処理したときの排ガス洗浄槽出口の CO 濃度と経過時間との関係を示す線グラフである。

第4図は、 C_2F_6 を分解処理したときの排ガス洗浄槽出口の CO 濃度と経過時間との関係を示す線グラフである。

第5図は、 C_4F_8 を分解処理したときの排ガス洗浄槽出口の CO 濃度と経過時間との関係を示す線グラフである。

第6図は、 C_3F_8 を分解処理したときの排ガス洗浄槽出口の CO 濃度と経過時間との関係を示す線グラフである。

第7図は、 C_5F_8 を分解処理したときの排ガス洗浄槽出口の CO 濃度と経過時間との関係を示す線グラフである。

第8図は、有害成分除去触媒の材質を変えて C_4F_8 を分解処理したときの排ガス洗浄槽出口の CO 濃度を示すグラフである。

第 9 図は、半導体エッチングラインに、本発明の一実施例によるフッ素化合物分解処理装置を備えた例を示す概略図である。

第 10 図は、半導体エッチングラインに、本発明の他の実施例によるフッ素化合物分解処理装置を備えた例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

第 1 図に示す構造のフッ素化合物分解処理装置を製作し、フッ素化合物の分解処理実験を行った。第 1 図に示す装置は、反応器 1，予熱器 5，フッ素化合物に窒素ガスを添加する窒素ガス供給装置 8，フッ素化合物に酸素又は酸素含有ガスを添加する酸素供給装置 9，フッ素化合物に純水を添加する純水供給装置 10，反応器 1 から出たガス流を水で洗浄するガス洗浄槽 7 を備える。予熱器 5 にはヒータ 6 が備えられ、反応器 1 にはヒータ 4 が備えられている。反応器 1 には、フッ素化合物分解触媒 2 と有害成分除去触媒 3 とが備えられている。ガス洗浄槽 7 には、水を噴霧するスプレーノズル 13 が備えられている。ガス洗浄槽 7 において、弗化水素及び他の水溶成分を吸収した水 14 は、ガス洗浄槽 7 の底部に溜められたのち、排水管 12 によって、ガス洗浄槽 7 の外部へ排出される。又、ガス洗浄槽 7 において、弗化水素が除去されたガスは、ガス排出管 11 によって、ガス洗浄槽 7 の外部へ排出される。

[実施例 1]

第 1 図に示す装置を用いて、SF₆ の分解処理を行った。フッ素化合物分解触媒 2 には、アルミニウム－ニッケル触媒を用いた。この触媒の組成は、モル比で Al : Ni = 80 : 20 よりなる。この触媒は、以下の方法で調製した。まず、市販のペーマイト粉末を 120℃ の温度で 1 時間加熱して乾燥させた。次に、該粉末 200 g に、硝酸ニッケル 6 水

和物 210.82 g を溶かした水溶液を添加して混練した。その後、250～300℃の温度で約2時間加熱し、700℃の温度で2時間加熱して焼成した。焼成後、粉碎、篩い分けを行って0.5～1mmの粒径にした。このようにしてアルミニウムとニッケルを酸化物の形態で含む触媒を得た。

有害成分除去触媒3には、アルミナにPdとLaを担持した触媒を用いた。該触媒の調製方法は次の通りである。市販の2～4mm粒径の粒状アルミナ（住友化学製のNKHD-24）に、 La_2O_3 がアルミナ重量の10wt%分含まれるように含浸した。具体的にはアルミナ100gに、硝酸ランタン6水和物26.84gを純水に溶かした水溶液を添加して、Laを含浸した。その後、120℃で2時間加熱し、更に700℃の温度に加熱して焼成した。得られたLa担持アルミナに、PdがLa担持アルミナ重量の0.5wt%分含まれるように含浸した。即ち、La担持アルミナ100gに対し、Pdを4.439wt%含む硝酸パラジウム溶液11.26gを純水に溶かして含浸した。その後、120℃の温度で2時間加熱し、更に700℃の温度に加熱して焼成した。このようにして、Pd, La担持アルミナ触媒を得た。

SF_6 の分解処理実験は、当初、有害成分除去触媒3を充填しないでを行い、その後、有害成分除去触媒を充填して行った。 SF_6 ガスには窒素と酸素を添加し、さらに純水をマイクロチューブポンプを用いて添加した。被処理ガス中の SF_6 濃度は0.5vol%、 O_2 濃度は4vol%、水蒸気濃度は37.5vol%（ SF_6 のmol数の75倍）である。この被処理ガスを、750℃の温度に加熱保持された反応器1に供給した。被処理ガスの空間速度（SV）は、フッ素化合物分解触媒2において1000 h^{-1} となり、有害成分除去触媒3において5000 h^{-1} となるようにし

た。反応器 1 を出たガスは、ガス洗淨槽 7 に送って H F 及び他の水溶成分たとえば SO_3 を水に吸収させるようにした。ガス洗淨槽 7 を出た排ガスについて、 SO_2F_2 濃度を T C D (Thermal Conductivity Detector) ガスクロマトグラフを用いて測定した。また、 SF_6 ガスの濃度を T C D ガスクロマトグラフを用いて測定した。なお、用いた T C D ガスクロマトグラフは、 SO_2F_2 濃度の検出限界が 5 ppm のものである。

アルミニウムとニッケルを酸化物の形で含むフッ素化合物分解触媒により、 SF_6 を処理することによって、80%以上の分解率が得られ、この値は、実験を開始してから、2000時間が経過するまでほとんど変わらなかった。

第2図は、 SO_2F_2 濃度と経過時間との関係を示している。 SO_2F_2 濃度は、実験を開始してから1000時間が経過するまでは、検出限界の5 ppm 以下であったが、1000時間を越えたあたりから急に増え始め、1600時間が経過したときには57 ppm になった。そこで、有害成分除去触媒3を充填して実験を続けた。その結果、 SO_2F_2 濃度は下がり、5 ppm 以下になった。以上のことから、Pd, La担持アルミナ触媒は、弗化水素の存在下で SO_2F_2 を分解するのに有効であることが確認された。

[実施例2]

第1図に示すフッ素化合物分解処理装置を用いて、 CF_4 と CHF_3 の混合ガスを分解処理した。 CF_4 と CHF_3 の混合ガスは、半導体のエッチングガスとして良く用いられる。フッ素化合物分解触媒2は、実施例1で用いたものと同じである。有害成分除去触媒3は、市販の2-4 mm 粒径の粒状アルミナ（住友化学製のNKHD-24）を、0.5 ~ 1 mm に破碎し、大気中にて120℃で2時間乾燥したアルミナを用いた

以外は、実施例 1 のときと同じである。被処理ガス中の各成分の濃度は、 CF_4 が 0.25 vol%， CHF_3 が 0.25 vol%， O_2 が 4 vol%，水蒸気が 25 vol% である。反応温度は 700℃ である。実験は、反応器 1 にフッ素化合物分解触媒 2 のみを充填し、有害成分除去触媒 3 を充填しなかった場合と、反応器 1 にフッ素化合物分解触媒 2 と有害成分除去触媒 3 を充填した場合との二通りについて行った。被処理ガスの空間速度は、フッ素化合物分解触媒 2 において 1000 h^{-1} とし、有害成分除去触媒 3 において 10000 h^{-1} とした。ガス洗浄槽 7 から出た排ガス中の CO 濃度を、TCD ガスクロマトグラフを用いて測定した。この TCD ガスクロマトグラフは、CO 濃度の検出限界が 1 ppm である。

第 3 図は、実験を開始してからの経過時間と CO 濃度との関係を示している。アルミニウム－ニッケル触媒のみで処理した場合には、CO 濃度は約 500 ppm にもなったが、Pd, La 担持アルミナ触媒を備えることによって、TCD ガスクロマトグラフでは検出できない程度に CO 濃度を低下させることができた。

[実施例 3]

第 1 図の装置を用いて、 C_2F_6 の分解処理を行った。フッ素化合物分解触媒 2 及び有害成分除去触媒 3 には、実施例 1 で用いたのと同じものを用いた。被処理ガス中の C_2F_6 の濃度は 0.5 vol% とし、酸素の濃度は 4 vol%、水蒸気の濃度は 25 vol% とした。反応温度は 750℃ とした。空間速度は実施例 1 のときと同じにした。その結果、第 4 図に示すように、ガス洗浄槽出口の排ガス中の CO 濃度は、処理を開始してから 600 時間を経過するまで、いずれも 1 ppm 程度であった。

[実施例 4]

第 1 図の装置を用いて、 C_4F_8 の分解処理を行った。フッ素化合物分

解触媒 2 及び有害成分除去触媒 3 は、実施例 1 で用いたものと同じである。被処理ガス中の C_4F_8 の濃度は 0.2 vol % とし、酸素の濃度は 4 vol %、水蒸気の濃度は 10 vol % とした。反応温度は 800℃ とした。空間速度は実施例 1 のときと同じにした。その結果、第 5 図に示すように、ガス洗浄槽出口の排ガス中の CO 濃度は、処理を開始してから 200 時間を経過するまでの間、いずれも 1 ppm 程度であった。

[実施例 5]

第 1 図の装置を用いて、 C_3F_8 の分解処理を行った。フッ素化合物分解触媒 2 及び有害成分除去触媒 3 には、実施例 1 で用いたものと同じものを用いた。被処理ガス中の C_3F_8 の濃度は 0.2 vol % とし、酸素の濃度は 4 vol %、水蒸気の濃度は 10 vol % とした。反応温度は 800℃ にした。空間速度は実施例 1 のときと同じにした。その結果、第 6 図に示すように、ガス洗浄槽出口の排ガス中の CO 濃度は、処理を開始してから 48 時間を経過するまで、いずれも 1 ppm 程度であった。

[実施例 6]

第 1 図の装置を用いて、 C_5F_8 の分解処理を行った。フッ素化合物分解触媒 2 及び有害成分除去触媒 3 には、実施例 1 で用いたのと同じものを用いた。被処理ガス中の C_5F_8 の濃度は 0.2 vol %、酸素の濃度は 4 vol %、水蒸気の濃度は 10 vol % にした。反応温度は 800℃ にした。空間速度は実施例 1 のときと同じにした。その結果、第 7 図に示すように、ガス洗浄槽出口の排ガス中の CO 濃度は、処理を開始してから 50 時間を経過するまでの間、いずれも 1 ppm 程度であった。

[実施例 7]

第 1 図の装置を用い、有害成分除去触媒 3 の材質を変えて、 C_4F_8 からなるフッ素化合物の分解処理を行った。フッ素化合物分解触媒 2 は、

実施例 1 で使用したものと同一である。被処理ガスの濃度は、 C_4F_8 が 0.5 vol%，酸素が 4 vol%，水蒸気が 2.5 vol% にした。反応温度は 700 °C にした。空間速度は、フッ素化合物分解触媒 2 のときに 1000 h^{-1} とし、有害成分除去触媒 3 のときに 3000 h^{-1} とした。

有害成分除去触媒 3 の成分組成及び調製方法を以下に示す。

(1) Pd, La 担持アルミナ触媒

実施例 2 のときと同じ方法で、Pd, La 担持アルミナ触媒を調製した。

(2) Pt, La 担持アルミナ触媒

実施例 2 において、Pd, La 担持アルミナ触媒を調製したときと同様の方法により、アルミナに La を担持した。得られた La 担持アルミナに Pt を、La 担持アルミナ重量の 0.5 wt% 含まれるように含浸した。具体的には、La 担持アルミナ 100 g に対し、Pt を金属として 4.514 wt% 含むジニトロジアンミン白金硝酸溶液 11.08 g を純水に溶かして含浸した。その後、大気中で 120 °C の温度で 2 時間加熱し、更に大気中で 700 °C の温度に加熱して焼成を行った。このようにして、Pt, La 担持アルミナ触媒を得た。

(3) Rh, La 担持アルミナ触媒

アルミナに La を担持するまでの工程は、実施例 2 のときと同様である。得られた La 担持アルミナに、Rh を La 担持アルミナ重量の 0.5 wt% 分含まれるように含浸した。即ち、La 担持アルミナ 100 g に対し、Rh を金属として 4.422 wt% 含む硝酸ロジウム溶液 11.31 g を純水に溶かして含浸した。その後、大気中で 120 °C の温度で 2 時間加熱し、更に 700 °C の温度で焼成した。このようにして、Rh, La 担持アルミナ触媒を得た。

(4) Au, La担持アルミナ触媒

アルミナにLaを担持するまでの工程は、実施例2のときと同様である。得られたLa担持アルミナに、AuをLa担持アルミナ重量の0.5 wt %分含まれるように含浸した。即ち、La担持アルミナ100gに対し、金を金属として50g / l 含む塩化金酸10gを純水に溶かして含浸した。その後、大気中にて120℃の温度で2時間加熱し、更に700℃の温度に加熱して焼成した。このようにして、Au, La担持アルミナ触媒を得た。

(5) Ir, La担持アルミナ触媒

アルミナにLaを担持するまでの工程は、実施例2のときと同様である。得られたLa担持アルミナに、IrをLa担持アルミナの0.5 wt %分含まれるように含浸した。即ち、La担持アルミナ100gに対し、Irを金属として4.656 wt %含む塩化イリジウム酸溶液10.74gを純水に溶かして含浸した。その後、大気中で120℃の温度に2時間加熱し、更に700℃で焼成した。このようにして、Ir, La担持アルミナ触媒を得た。

(6) Pd担持アルミナ触媒

市販の2～4mm粒径の粒状アルミナ(住友化学製のNKHD-24)を、0.5～1mmに破碎し、大気中にて120℃で2時間乾燥した。乾燥後のアルミナに、Pdを、アルミナ重量の0.5 wt %分含まれるように含浸した。即ち、アルミナ100gに対し、Pdを金属として4.439 wt %含む硝酸パラジウム溶液11.26gを純水に溶かして含浸した。その後、大気中にて120℃の温度で2時間加熱し、更に700℃に加熱して焼成を行った。これにより、Pd担持アルミナ触媒を得た。

(7) Pt担持アルミナ触媒

市販の2～4mm粒径の粒状アルミナ（住友化学製のNKHD-24）を、0.5～1mmに破碎し、大気中にて120℃で2時間乾燥した。乾燥後のアルミナに、Ptをアルミナ重量の0.5wt%分含まれるように含浸した。具体的には、アルミナ100gに、Ptを金属として4.514wt%を含むジニトロジアンミン白金硝酸溶液11.08gを純水に溶かして含浸した。その後、大気中にて120℃の温度で2時間加熱し、更に700℃の温度に加熱して焼成した。これによりPt担持触媒を得た。

（8）Cu担持アルミナ触媒

市販の2～4mm粒径の粒状アルミナ（住友化学製のNKHD-24）を、0.5～1mmに破碎し、大気中にて120℃で2時間乾燥した。乾燥後のアルミナに、CuOとしてアルミナ重量の10wt%分含まれるようにCuを含浸した。即ち、アルミナ100gに、硝酸銅3水和物30.4gを純水に溶かした水溶液を含浸した。その後、大気中で120℃の温度で2時間加熱し、更に700℃に加熱して焼成した。これにより、Cu担持アルミナ触媒を得た。

（9）Mn担持アルミナ触媒

市販の2～4mm粒径の粒状アルミナ（住友化学製のNKHD-24）を、0.5～1mmに破碎し、大気中にて120℃で2時間乾燥した。乾燥後のアルミナに、Mn₂O₃としてアルミナ重量の10wt%分含まれるようにMnを含浸した。即ち、アルミナ100gに、硝酸マンガン6水和物36.34gを純水に溶かした水溶液を含浸した。その後、大気中で120℃で2時間加熱し、更に700℃の温度に加熱して焼成した。これにより、Mn担持アルミナ触媒を得た。

（10）Fe担持アルミナ触媒

市販の2～4mm粒径の粒状アルミナ（住友化学製のNKHD-24）を、0.5～1mmに破碎し、大気中にて120℃で2時間乾燥した。乾燥後のアルミナに、 Fe_2O_3 としてアルミナ重量の10wt%分含まれるようにFeを含浸した。即ち、アルミナ100gに、硝酸鉄9水和物50.59gを純水に溶かした水溶液を含浸した。その後、大気中で120℃で2時間加熱し、更に700℃の温度に加熱して焼成した。これにより、Fe担持アルミナ触媒を得た。

（11）Pd，W担持チタニア触媒

堺化学製の粒状チタニア（CS-224）を粉碎し、篩い分けして0.5～1mmの粒にしたのち、120℃で2時間加熱した。このようにして得たチタニア100gに対して、パラタングステン酸アンモニウム82.2gを溶かした過酸化水素水を含浸し、再び120℃で2時間加熱し、更に500℃で2時間加熱した。得られたタングステン担持チタニア100gに対し、Pdを金属として4.439wt%含む硝酸パラジウム溶液11.26gを純水に溶かして含浸した。その後、大気中にて120℃で2時間加熱し、更に700℃に加熱して焼成した。なお、タングステンの量は、 WO_3 としてチタニアの71.9wt%である。

（12）Co担持アルミナ触媒

市販の2～4mm粒径の粒状アルミナ（住友化学製のNKHD-24）を、0.5～1mmに破碎し、大気中にて120℃で2時間乾燥した。乾燥後のアルミナに、 Co_3O_4 としてアルミナ重量の10wt%分含まれるようにCoを含浸した。即ち、アルミナ100gに、硝酸コバルト6水和物36.23gを純水に溶かして含浸した。その後、大気中にて120℃で2時間加熱し、更に700℃の温度に加熱して焼成した。これにより、Co担持アルミナ触媒を得た。

第8図は、アルミニウムとニッケルを酸化物として含むフッ素化合物分解触媒のみを用いて処理した場合（左端のグラフ）と、フッ素化合物分解触媒と有害成分除去触媒とを用いて処理した場合とについて、実験を始めてから1時間経過したときの排ガス中のCO濃度を示している。CO濃度の測定は、TCDガスクロマトグラフにより行った。

第8図により、アルミニウムとニッケルを酸化物の形で含むAl-Ni触媒のみのときには、CO濃度が非常に高いことがわかる。フッ素化合物分解触媒と有害成分除去触媒の両方を用いたときには、CO濃度は著しく低い。但し、Fe担持アルミナ触媒によるCO分解効果は、他の触媒に比べると劣る。

[実施例8]

第1図の装置において、フッ素化合物分解触媒2にアルミニウムと亜鉛を酸化物で含むAl-Zn触媒を用い、有害成分除去触媒3にはアルミナにPdとLaを担持した触媒を用いて、C₂F₆からなるフッ素化合物の分解処理を行った。実験は、有害成分除去触媒3を設けない場合についても行った。有害成分除去触媒3の材質と組成及び調製方法は、実施例2のときと同じである。反応器1の入り口における被処理ガスの濃度は、C₂F₆が0.5 vol%，酸素が4 vol%，水蒸気が25 vol%である。反応温度は750℃である。他の条件は、実施例1のときと同じである。Al-Zn触媒は、次のようにして調製した。まず、市販のペーマイト粉末を120℃の温度で1時間加熱して乾燥させた。次に、該粉末126.65 gに、硝酸亜鉛6水和物96.39 gを溶かした水溶液を添加して混練した。その後、250～300℃の温度で約2時間加熱し、更に700℃の温度で2時間加熱して焼成した。焼成後、粉碎，篩い分けを行って0.5～1mmの粒径にした。このようにして、Alが85mol%

%, Zn が 15 mol% からなる触媒を得た。

実験の結果、処理開始から 1 時間が経過したときのガス洗浄槽出口における CO 濃度は、Al-Zn 触媒のみで処理した場合には 350 ppm であったが、アルミナに Pd と La を担持した触媒を設けることにより、1 ppm に改善された。

[実施例 9]

第 1 図の装置において、フッ素化合物分解触媒 2 にアルミニウムとチタンを酸化物の形で含む Al-Ti 触媒を用い、有害成分除去触媒 3 にはアルミナに Pd と La を担持した触媒を用いて、 C_2F_6 からなるフッ素化合物の分解処理を行った。実験は、有害成分除去触媒 3 を設けた場合と設けない場合とについて行った。有害成分除去触媒 3 の材質と組成及び調製方法は、実施例 8 のときと同じである。反応器 1 の入り口における被処理ガスの濃度、反応温度等の条件は、いずれも実施例 8 のときと同じである。Al-Ti 触媒は、次のようにして調製した。まず、市販のペーマイト粉末を 120℃ の温度で 1 時間加熱して乾燥させた。次に、該粉末 200 g に、チタンを 30 重量% 含む硫酸チタン溶液 248.4 g を純水に添加しながら混練した。混練後、250～300℃ の温度で約 5 時間加熱し、700℃ の温度で 2 時間加熱して焼成した。このようにして得られた粉末を金型に入れ、500 kgf/cm² の圧力で圧縮成型した。成型品を粉碎、篩い分けして 0.5～1 mm の粒径にした。このようにして、Al が 90 mol%, Ti が 10 mol% からなる触媒を得た。

実験の結果、処理開始から 1 時間が経過したときのガス洗浄槽出口における CO 濃度は、Al-Ti 触媒のみで処理した場合には 320 ppm であったが、アルミナに Pd と La を担持した触媒を設けることにより、1 ppm に改善された。

[実施例 1 0]

第 9 図は、半導体エッチングラインに本発明のフッ素化合物分解処理装置を設けた例を示している。

半導体エッチング工程 1 0 0 では、減圧したエッチングチャンバ内に SF_6 、或いは CF_4 と CHF_3 の混合ガス等のガス状フッ素化合物を入れてプラズマ励起し、半導体ウエハと反応させる。その後、エッチングチャンバ内のガスを真空ポンプで吸引するが、その際に、ポンプ保護のために窒素ガスを流すので、フッ素化合物の濃度は 0.5 ~ 5 vol % 程度になる。本実施例のフッ素化合物分解処理装置は、エッチングチャンバから排出されたガスを水で洗浄する前処理槽 9 9 を備える。この前処理槽 9 9 において、ガス中に含まれる水溶成分が除去される。

前処理槽 9 9 を通過したガスは、予熱器 5 へ送られて加熱される。予熱器 5 には空気 1 5 と水 2 0 も送る。水 2 0 は、イオン交換樹脂 1 6 を通して水中に含まれるカルシウム等の不純物を除去してから予熱器へ供給するのがよい。予熱器 5 において、フッ素化合物の濃度を 0.1 ~ 5 vol % 程度にする。水の量は、フッ素化合物のモル数に対し、5 ~ 7.5 倍程度になるようにする。空気の量は、酸素濃度が 0.2 ~ 1.5 vol % 程度になるようにする。このようにして濃度を調整した被処理ガスを、電気炉等のヒータ 6 を用いて、650 ~ 850℃に加熱した上で、反応器 1 へ送る。反応器 1 には、フッ素化合物分解触媒 2 と有害成分除去触媒 3 が充填されている。反応器 1 も、電気炉等のヒータ 4 を用いて 650 ~ 850℃程度に加熱しておくといよい。反応器 1 に送られた被処理ガスは、まずフッ素化合物分解触媒 2 に接触し、ここでフッ素化合物と水とが反応して、フッ素化合物が弗化水素と一酸化炭素或いは SO_2F_2 などに分解される。次いで、有害成分除去触媒 3 に接触し、ここで一酸化炭

素，二酸化炭素， SO_3 或いは SO_2F_2 が分解される。反応器 1 を出たガスは、冷却室 17 に送られ、ここで水を噴霧する等して冷却される。冷却室 17 を出たガスは、ガス洗浄槽 7 に送られ、スプレーノズル 13 から噴霧された水で洗浄される。これによって、弗化水素及びその他の水溶成分は除去される。ガス洗浄槽 7 には、プラスチックの粒子よりなる充填材 19 を充填しておき、ガスと水との接触を良くするとよい。ガス洗浄槽 7 で弗化水素及び他の水溶成分を吸収した水は、ポンプ 21 で吸引してガス洗浄槽 7 から排出し、排水処理設備等で処理する。ガス洗浄槽 7 において弗化水素及び他の水溶成分が除去されたガスは、ブロワー 22 で吸引してガス洗浄槽 7 から排出する。

第 10 図は、本発明の別の実施例を示している。第 10 図の装置が第 9 図の装置と相違する点は、第 10 図では、反応器 1 内の有害成分除去触媒 3 に流入するガスに対して、空気 15 を添加するようにしていることである。このようにしても、第 9 図のときと同様に、フッ素化合物を分解し、またフッ素化合物の分解によって生成した CO 或いは SO_2F_2 などを除去することができる。

産業上の利用可能性

半導体分野では、半導体をエッチング或いはクリーニングするために、 C_2F_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 SF_6 などのフッ素化合物が使用されている。また、回路遮断機の絶縁媒体には、 SF_6 が使用されている。これらのフッ素化合物の処理方法として、フッ素化合物を分解する方法を提案することは、極めて有効である。

本発明は、フッ素化合物を、水或いはアルカリ水溶液により吸収できる物質に転化し、その際に発生する CO 、 N_2O 、 SO_2F_2 などの有害

物質も分解するようにしたものであり、産業上の利用可能性は極めて大である。

請 求 の 範 囲

1. フッ素化合物を触媒を用いて分解する方法であって、該フッ素化合物を水蒸気と酸素及び希釈ガスとしての不活性ガスの存在下で、フッ素化合物分解触媒とCO, SO₂F₂及びN₂Oの少なくとも1種を分解する触媒とに接触させて分解するようにしたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

2. 請求の範囲第1項に記載の方法において、前記フッ素化合物含有ガスをフッ素化合物分解触媒に接触させたのち、前記CO, SO₂F₂及びN₂Oの少なくとも1種を分解する触媒と接触させるようにしたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

3. フッ素化合物を触媒を用いて分解する方法であって、前記フッ素化合物を水蒸気及び希釈ガスとしての不活性ガスの存在下でフッ素化合物分解触媒と接触させて分解し、該分解によって生成したガスに酸素或いは酸素含有ガスを添加して、CO, SO₂F₂及びN₂Oから選ばれた少なくとも1種を分解する触媒と接触させるようにしたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

4. SO₂F₂を含むガス中から、前記SO₂F₂を分解除去する方法であって、前記SO₂F₂を含むガスを水蒸気及び酸素の存在下で、SO₂F₂分解触媒と接触させることを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

5. 請求の範囲第1項又は第3項又は第4項に記載の方法において、前記CO, SO₂F₂及びN₂Oから選ばれた少なくとも1つを分解する触媒が、Pd, Pt, Cu, Mn, Fe, Co, Rh, Ir及びAuから選ばれた少なくとも1種を金属或いは酸化物の形態で含むものからなることを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

6. 請求の範囲第5項に記載の方法において、前記CO, SO₂F₂及び

N_2O の少なくとも1つを分解する触媒が、更にLaとBaから選ばれた少なくとも1種よりなる酸化物を含むことを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

7. 請求の範囲第1項又は第3項に記載の方法において、前記CO, SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒が、アルミナにPdとLaを担持した触媒、アルミナにPtとLaを担持した触媒、アルミナにRhとLaを担持した触媒、アルミナにAuとLaを担持した触媒、アルミナにIrとLaを担持した触媒、アルミナにPdを担持した触媒、アルミナにPtを担持した触媒、アルミナにCuを担持した触媒、アルミナにMnを担持した触媒、チタニアにPdとWを担持した触媒或いはアルミナにCoを担持した触媒から選ばれることを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

8. 請求の範囲第1項又は第3項又は第4項に記載の方法において、前記フッ素化合物分解触媒及び前記CO, SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒に接触することによって分解されたガスを、水或いはアルカリ水溶液に接触させて該分解ガス中に含まれる弗化水素及び他の水溶成分を除去するようにしたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

9. 請求の範囲第1項又は第3項に記載の方法において、前記フッ素化合物分解触媒がアルミニウムとニッケルを酸化物の形で含み、両者の割合が、原子比でアルミナが50～99mol%, 酸化ニッケルが50～1mol%よりなることを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

10. 請求の範囲第1項又は第3項又は第4項に記載の方法において、前記フッ素化合物分解触媒及び前記CO, SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒における反応温度をいずれも650～850℃

とすることを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

11. 請求の範囲第1項に記載の方法において、前記フッ素化合物が PFC, HFC, SF₆ 及び NF₃ から選ばれた少なくとも1種よりなることを特徴とするフッ素化合物の分解処理方法。

12. フッ素化合物を触媒を用いて分解処理するための装置であって、フッ素化合物を分解するための触媒と該分解によって発生した CO, SO₂F₂ 及び N₂O の少なくとも1つを分解するための触媒とを充填した反応器と、該反応器内に充填された触媒を加熱するためのヒータと、該反応器に供給されるフッ素化合物に対して水分を添加する水分供給装置と、酸素又は酸素含有ガスを添加する酸素供給装置、及び希釈ガスとして不活性ガスを添加する不活性ガス供給装置とを備えたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理装置。

13. 請求の範囲第12項に記載の装置において、前記反応器内の上流側に前記フッ素化合物分解触媒を充填し、下流側に CO, SO₂F₂ 及び N₂O の少なくとも1つを分解する触媒を充填したことを特徴とするフッ素化合物の分解処理装置。

14. フッ素化合物を触媒を用いて分解処理するための装置であって、フッ素化合物を分解するための触媒を上流に配置し該分解によって発生した CO, SO₂F₂ 及び N₂O の少なくとも1つを分解するための触媒を下流に配置した反応器と、該反応器内に配置された触媒を加熱するためのヒータと、該反応器に供給されるフッ素化合物に対して水分を添加する水分供給装置と、該反応器に供給されるフッ素化合物に対して希釈ガスとして不活性ガスを添加する不活性ガス供給装置と、該フッ素化合物の分解によって生成した HF と CO, SO₂F₂ 及び N₂O の少なくとも1つを含むガスに対して酸素又は酸素含有ガスを添加する酸素供給装

置とを備えたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理装置。

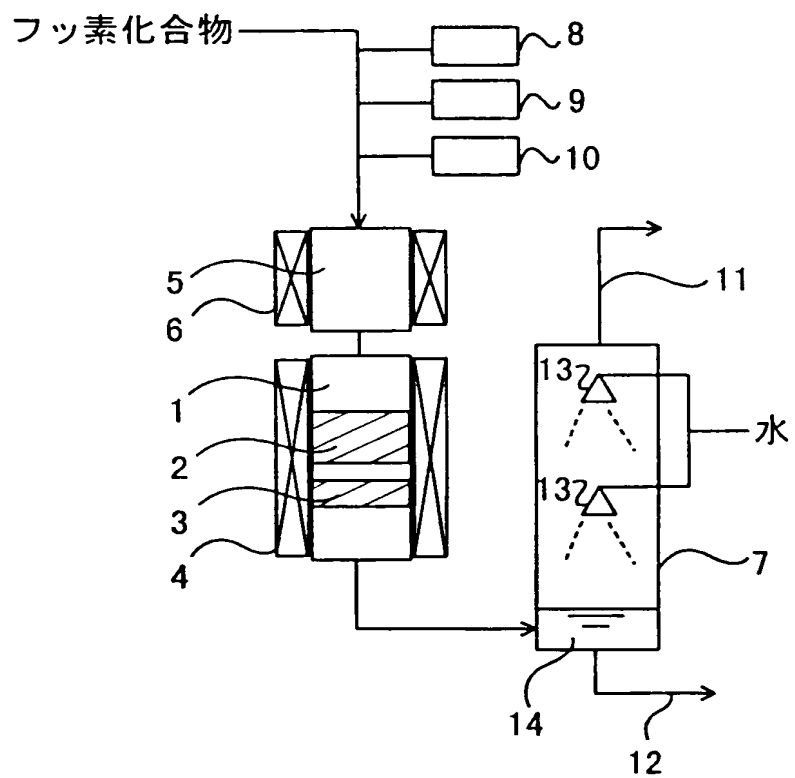
15. SO_2F_2 を含むガス中から SO_2F_2 を分解除去するための装置であって、 SO_2F_2 分解触媒を充填した反応器と、該反応器に供給されるガスに対して水を添加する手段と酸素又は酸素含有ガスを添加する手段とを備えたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理装置。

16. 請求の範囲第12項又は第14項に記載の装置において、前記 CO 、 SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒が、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Rh 、 Ir 及び Au から選ばれた少なくとも1つを金属或いは酸化物の形態で含むものからなることを特徴とするフッ素化合物の分解処理装置。

17. 請求の範囲第12項又は第14項に記載の装置において、前記 CO 、 SO_2F_2 及び N_2O の少なくとも1つを分解する触媒が、アルミナに Pd と La を担持した触媒、アルミナに Pt と La を担持した触媒、アルミナに Rh と La を担持した触媒、アルミナに Au と La を担持した触媒、アルミナに Ir と La を担持した触媒、アルミナに Pd を担持した触媒、アルミナに Pt を担持した触媒、アルミナに Cu を担持した触媒、アルミナに Mn を担持した触媒、チタニアに Pd と W を担持した触媒或いはアルミナに Co を担持した触媒から選ばれることを特徴とするフッ素化合物の分解処理装置。

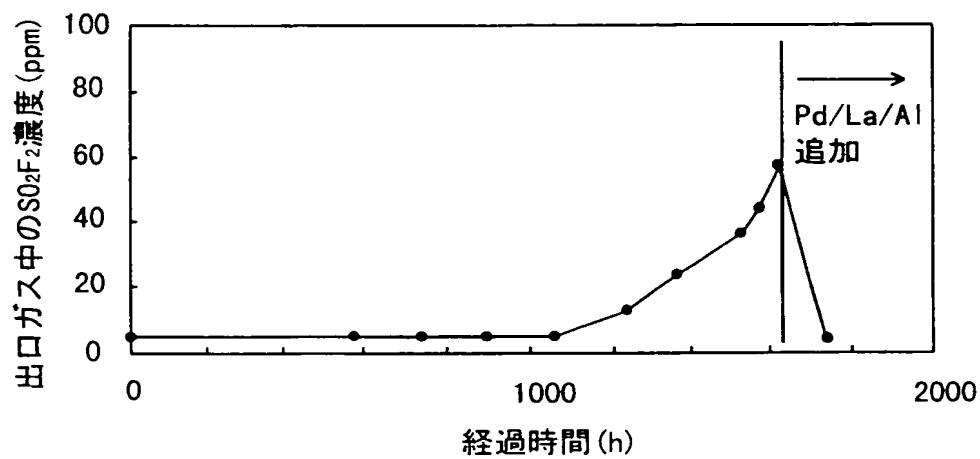
18. 請求の範囲第12項又は第14項又は第15項に記載の装置において、前記反応器から排出されるガスを、水或いはアルカリ水溶液と接触させて該ガス中に含まれる弗化水素及び他の水溶成分を吸収除去するガス洗浄槽を備えたことを特徴とするフッ素化合物の分解処理装置。

第 1 図

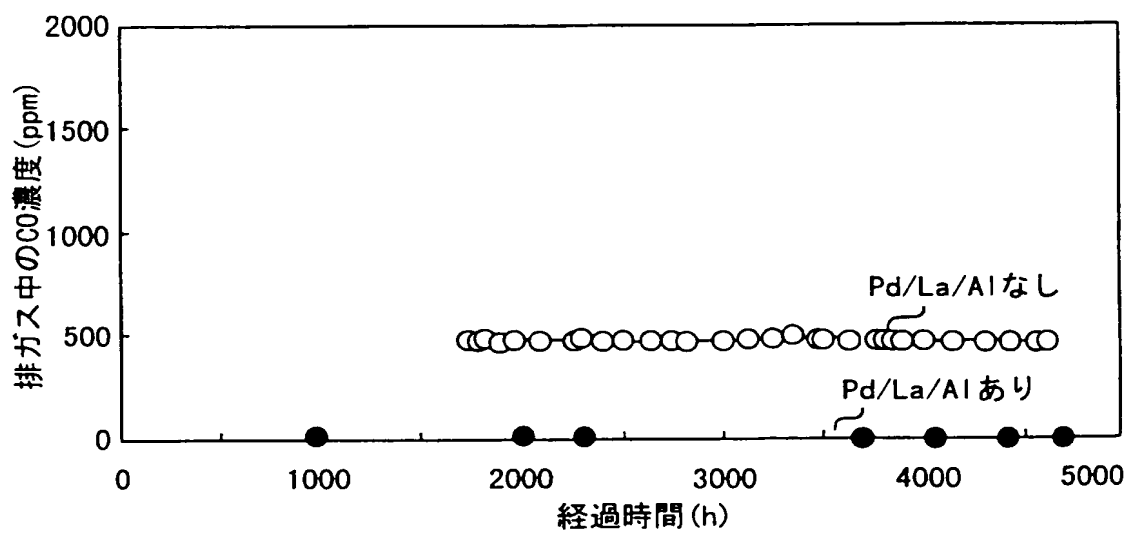




第 2 図

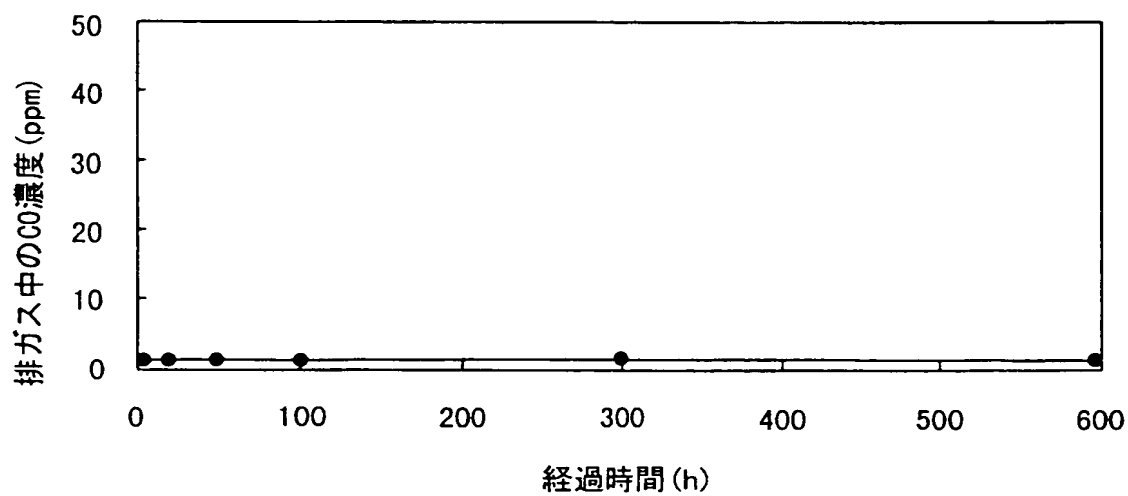


第 3 図

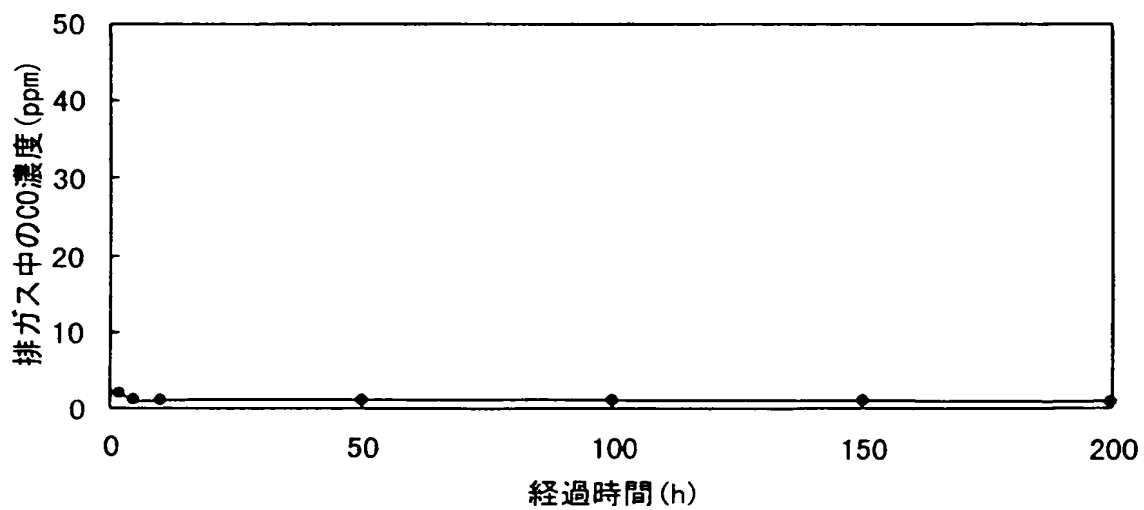




第 4 図

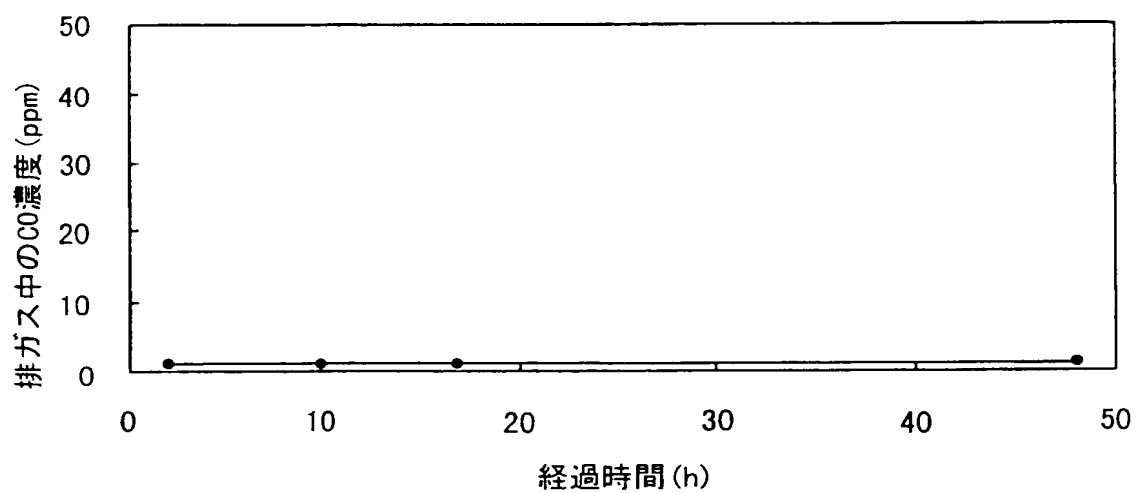


第 5 図

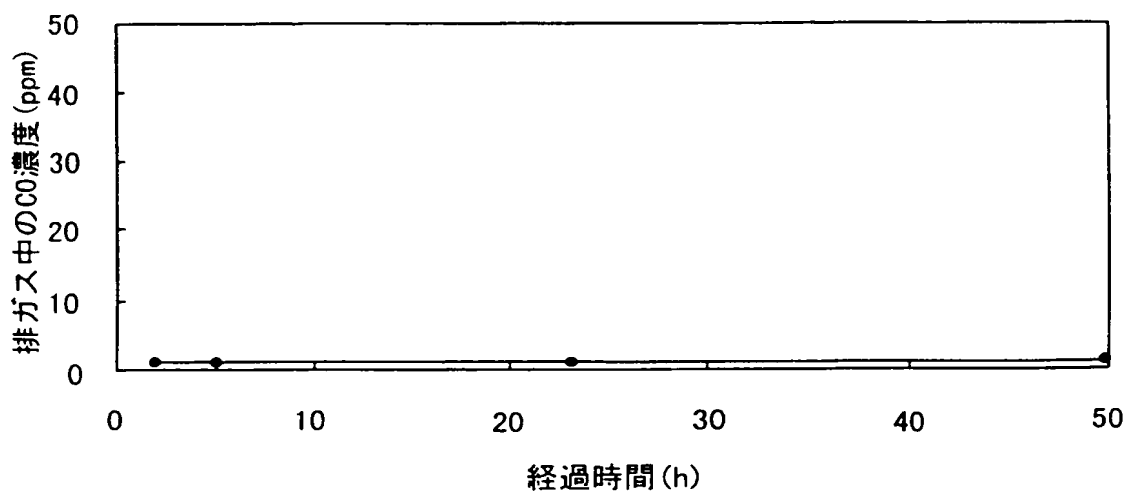




第 6 図

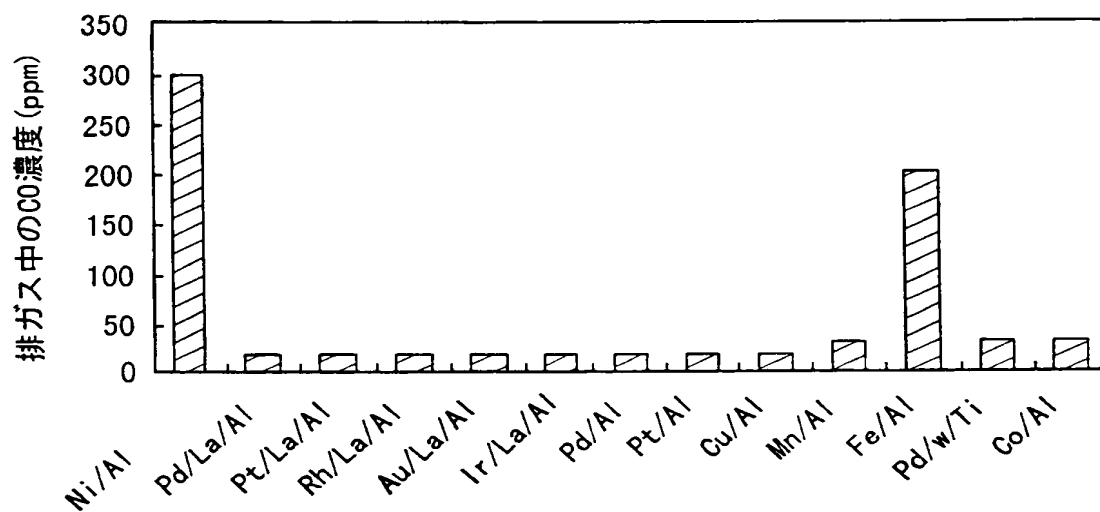


第 7 図



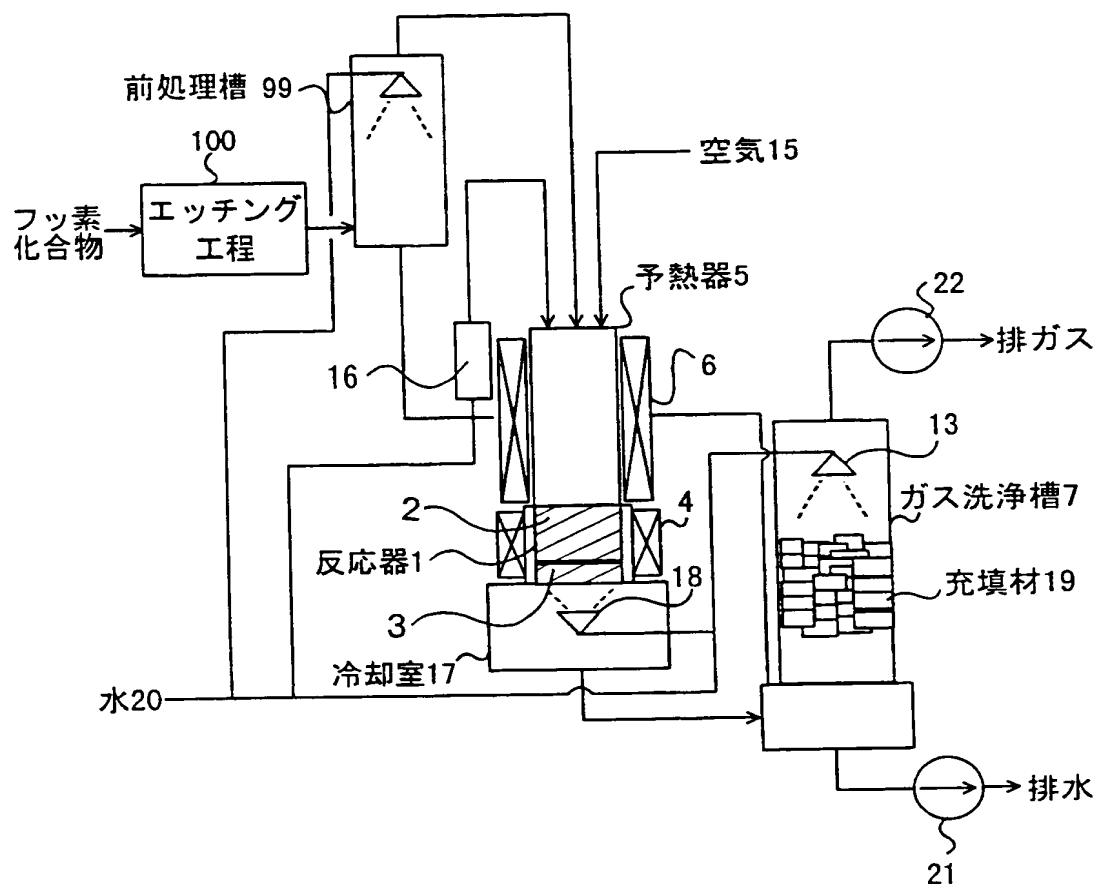


第 8 図



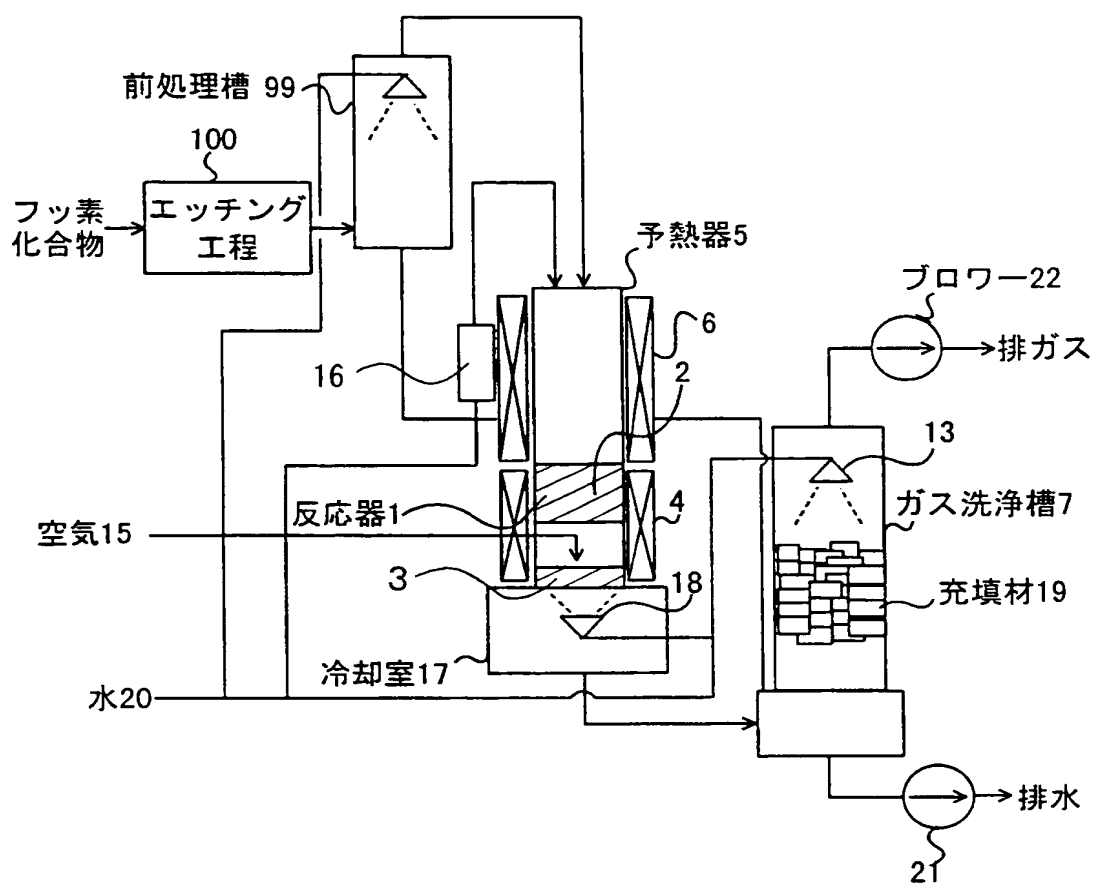


第 9 図





第 10 図





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ B01D53/86, B01J23/70, B01J23/38, B01J23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ B01D53/86-53/94, B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-70322, A (Hitachi, Ltd.), 16 March, 1999 (16. 03. 99), Refer to the full text (Family: none)	1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18
Y		6
A		3, 13, 14
A	JP, 4-290527, A (Ebara-Infilco Co., Ltd.), 15 October, 1992 (15. 10. 92), Refer to the full text & EP, 595179, A1	5, 7
A	JP, 11-123331, A (Nissan Motor Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11. 05. 99), Refer to the full text (Family: none)	5, 7
A	JP, 59-92022, A (Universal Machine Products Ltd.), 28 May, 1984 (28. 05. 84), Refer to the full text (Family: none)	5, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 2 September, 1999 (02. 09. 99)

 Date of mailing of the international search report
 14 September, 1999 (14. 09. 99)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03074

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 51-49190, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 28 April, 1976 (28. 04. 76), Refer to the full text & US, 4174154, A	5, 7
Y	JP, 52-26390, A (Toyota Motor Corp.), 26 February, 1977 (26. 02. 77), Refer to the full text (Family: none)	6
A		7
A	JP, 10-286439, A (Ube Industries, Ltd.), 27 October, 1998 (27. 10. 98), Refer to the full text (Family: none)	5, 7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/03074

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. ° B01D53/86, B01J23/70, B01J23/38, B01J23/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. ° B01D53/86-53/94, B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-70322, A, (株式会社日立製作所) 16. 3月. 1999 (16. 03. 99), 全文参照, (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18
Y		6
A		3, 13, 14
A	JP, 4-290527, A, (荏原インフィルコ株式会社) 15. 10月. 1992 (15. 10. 92), 全文参照, &EP595179, A1	5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 99

国際調査報告の発送日

14.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-123331, A, (日産自動車株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99), 全文参照, (ファミリーなし)	5, 7
A	JP, 59-92022, A, (ユニバーサルマシー・プロダクツ・リミテッド) 28. 5月. 1984 (28. 05. 84), 全文参照, (ファミリーなし)	5, 7
A	JP, 51-49190, A, (日本触媒化学工業株式会社) 28. 4月. 1976 (28. 04. 76), 全文参照&US4174154, A	5, 7
Y	JP, 52-26390, A, (トヨタ自動車工業株式会社) 26. 2月. 1977 (26. 02. 77), 全文参照, (ファミリーなし)	6
A		7
A	JP, 10-286439, A, (宇部興産株式会社) 27. 10月. 1998 (27. 10. 98), 全文参照, (ファミリーなし)	5, 7